

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/195101 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 11/06 (2013.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01G 11/56 (2013.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 2/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/002756

(22) 国際出願日: 2020年1月27日(27.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-056757 2019年3月25日(25.03.2019) JP

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 古賀 英一 (KOGA Eiichi). 東 佳子(HIGASHI Yoshiko).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目

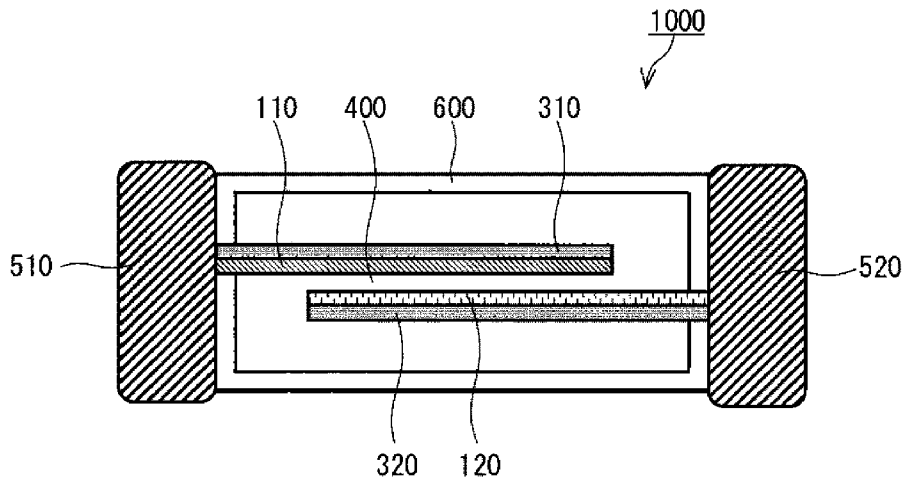
1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス



(57) Abstract: The present invention provides a surface-mounted power storage device. This power storage device includes: a solid electrolyte layer (400); a coating layer (600) that coats a surface of the solid electrolyte layer (400); a first inner electrode (310) disposed inside the solid electrolyte layer (400); a first outer electrode (510) electrically connected to the first inner electrode (310) outside the solid electrolyte layer (400); a second inner electrode (320) disposed inside the solid electrolyte layer (400); and a second outer electrode (520) electrically connected to the second inner electrode (320) outside the solid electrolyte layer (400). The coating layer (600) has a conductivity that is lower than that of the solid electrolyte layer (400).



WO 2020/195101 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本開示は、表面実装型の蓄電デバイスを提供する。本開示の蓄電デバイスは、固体電解質層（400）と、固体電解質層（400）の表面を被覆する被覆層（600）と、固体電解質層（400）の内部に配置された第1内部電極（310）と、固体電解質層（400）の外部において第1内部電極（310）と電氣的に接続される第1外部電極（510）と、固体電解質層（400）の内部に配置された第2内部電極（320）と、固体電解質層（400）の外部において前記第2内部電極（320）と電氣的に接続される第2外部電極（520）と、を備え、被覆層（600）は、前記固体電解質層（400）よりも低い導電率を有する。

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質を用いた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、ガーネット型結晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ からなる固体電解質構造体の表面を樹脂で被覆した電池が開示されている。特許文献2には、固体電解質として $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を用い、正極あるいは負極と固体電解質との間に絶縁層を用いた電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2013/100001号
特許文献2：特開2017-139199号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、表面実装型の蓄電デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、
固体電解質層と、
前記固体電解質層の表面を被覆する被覆層と、
前記固体電解質層の内部に配置された第1内部電極と、
前記固体電解質層の外部において前記第1内部電極と電氣的に接続される第1外部電極と、
前記固体電解質層の内部に配置された第2内部電極と、
前記固体電解質層の外部において前記第2内部電極と電氣的に接続される第2外部電極と、を備え、
前記被覆層は、前記固体電解質層よりも低い導電率を有し、

前記被覆層は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する、蓄電デバイスを提供する。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、表面実装型の蓄電デバイスを提供できる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、本開示の実施形態1に係る蓄電デバイスの構成を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本開示の実施形態2に係る蓄電デバイスの構成を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、本開示の実施形態3に係る蓄電デバイスの構成を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、本開示の実施形態4に係る蓄電デバイスの構成を模式的に示す断面図である。

[図5]図5は、本開示の実施形態5に係る蓄電デバイスの構成を模式的に示す断面図である。

[図6]図6は、本開示の実施形態6に係る蓄電デバイスの構成を模式的に示す断面図である。

[図7]図7は、本開示の実施形態7に係る蓄電デバイスの構成を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] (本開示の一態様の概要)

本開示の第1態様にかかる蓄電デバイスは、
固体電解質層と、
前記固体電解質層の表面を被覆する被覆層と、
前記固体電解質層の内部に配置された第1内部電極と、
前記固体電解質層の外部において前記第1内部電極と電氣的に接続される第1外部電極と、
前記固体電解質層の内部に配置された第2内部電極と、

前記固体電解質層の外部において前記第2内部電極と電氣的に接続される第2外部電極と、

を備え、

前記被覆層は、前記固体電解質層よりも低い導電率を有し、

前記被覆層は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する。

[0009] 第1態様によれば、固体電解質層の表面の絶縁性が確保される。このため、端子メッキ処理を行う場合に、端子以外の部分にメッキが析出することを抑制できる。これにより、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0010] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様にかかる蓄電デバイスでは、さらに、前記固体電解質層の内部に配置された活物質層を備えてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0011] 本開示の第3態様において、例えば、第1又は第2態様にかかる蓄電デバイスでは、前記固体電解質層は、焼結体であってもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0012] 本開示の第4態様において、例えば、第1から第3態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記固体電解質層は、ガーネット構造を有していてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0013] 本開示の第5態様において、例えば、第1から第4態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記固体電解質層は、硫黄を含まないものであってもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0014] 本開示の第6態様において、例えば、第1から第5態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記固体電解質層は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_7\text{Pr}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ からなる群から選択される少なくとも1つを有する結晶相を含んでいてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0015] 本開示の第7態様において、例えば、第1から第6態様のいずれか1つに

かかる蓄電デバイスでは、前記被覆層は、 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以下の導電率を有していてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0016] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第7態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記被覆層は、酸化物を含んでいてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0017] 本開示の第9態様において、例えば、第8態様にかかる蓄電デバイスでは、前記酸化物は、パイロクロア酸化物を含んでいてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0018] 本開示の第10態様において、例えば、第9態様にかかる蓄電デバイスでは、前記パイロクロア酸化物は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ および $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ からなる群から選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0019] 本開示の第11態様において、例えば、第1から第10態様のいずれか1項に記載された蓄電デバイスでは、前記被覆層は、 Li_2ZrO_3 を有する結晶相を含んでいてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0020] 本開示の第12態様において、例えば、第1から第11態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記被覆層は、前記固体電解質層よりも小さいLi含有モル比率を有していてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0021] 本開示の第13態様において、例えば、第1から第12態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記被覆層は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の厚さを有していてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0022] 本開示の第14態様において、例えば、第1から第13態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記第1外部電極及び第2外部電極の表面を被覆するメッキをさらに備えていてもよい。このような構成によれば、半田

実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0023] 本開示の第15態様において、例えば、第1から第14態様のいずれか1つにかかる蓄電デバイスでは、前記メッキは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の厚さを有していてもよい。このような構成によれば、半田実装に対応した蓄電デバイスを提供できる。

[0024] 以下、実施の形態について図面を参照しながら具体的に説明する。

[0025] なお、以下で説明する実施の形態は、いずれも包括的又は具体的な例を示すものである。以下の実施形態で示される数値、形状、材料、構成要素、構成要素の配置位置及び接続形態などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。また、以下の実施の形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。

[0026] また、各図は、必ずしも厳密に図示したものではない。各図において、実質的に同一の構成については同一の符号を付し、重複する説明は省略又は簡略化する。

[0027] (実施形態1)

[蓄電デバイスの概要]

まず、本実施形態に係る蓄電デバイスについて説明する。

[0028] 蓄電デバイスは、全固体電池であってもよく、キャパシタであってもよい。

[0029] 図1は、本実施形態1に係る蓄電デバイス1000の断面図である。本実施形態において、蓄電デバイス1000は、全固体電池である。本明細書では、「蓄電デバイス1000」を「電池1000」と呼ぶことがある。また、本明細書では、第1外部電極と第2外部電極とを総称して「端子電極」と呼ぶことがある。また、本明細書では、第1内部電極を第1集電体と呼ぶことがあり、第2内部電極を第2集電体と呼ぶことがある。

[0030] 図1に示すように、蓄電デバイス1000は、固体電解質層400と、被覆層600と、第1内部電極310と、第1外部電極510と、第2内部電

極320と、第2外部電極520と、を備える。第1内部電極310は、固体電解質層400の内部に配置されている。第1外部電極510は、固体電解質層400の外部において第1内部電極310と電氣的に接続されている。第2内部電極320は、固体電解質層400の内部に配置されている。第2外部電極520は、固体電解質層400の外部において第2内部電極320と電氣的に接続されている。被覆層600は、固体電解質層400の表面を被覆している。被覆層600は、固体電解質層400よりも低い導電率を有する。被覆層600の導電率は、固体電解質層400よりも、一桁以上低い導電率であってもよく、例えば、 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以下であってもよい。被覆層600は、例えば、絶縁層であってもよい。

[0031] 蓄電デバイス1000は、固体電解質層400の内部に配置された活物質層を備えていてもよい。蓄電デバイス1000は、活物質層として、固体電解質層400の内部、かつ第1内部電極310上に配置され、第1外部電極510と電氣的に接続される第1活物質層110を有していてもよい。また、蓄電デバイス1000は、活物質層として、固体電解質層400の内部、かつ第2内部電極320上に配置され、第2外部電極520と電氣的に接続される第2活物質層120を有していてもよい。第1活物質層110は、固体電解質層400を挟んで第2活物質層120と対向するように配置されていてもよい。

[0032] このような構成により、端子電極以外の余計な箇所にメッキを付着させずに、選択的に端子電極へのメッキ処理が可能になり、表面実装型の蓄電デバイスとしての基本構成を実現できる。

[0033] 固体電解質層400は、例えば、焼結体である。固体電解質層400としては、ガーネット構造の結晶構造を有する材料、NASICON型構造を有する結晶構造を有する材料、ペロブスカイト型の結晶構造を有する材料などが挙げられる。固体電解質層400は、例えば、ガーネット構造の結晶構造を有する材料である。固体電解質層400は、例えば、硫黄を含まない材料である。固体電解質層400は、例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 又は Li_7P_3

Zr_2O_{12} を有する結晶相を含んでいてもよい。

- [0034] 以上の構成によれば、固体電解質層の表面の絶縁性が確保される。このため、端子電極以外の余計な箇所にメッキが付着せず、端子電極のメッキ対応が可能になり、表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。
- [0035] 被覆層600は、例えば、酸化物を含んでいてもよい。酸化物は、例えば、パイロクロア酸化物を含んでいてもよい。パイロクロア酸化物は、例えば、 $La_2Zr_2O_7$ 又は $Pr_2Zr_2O_7$ を含んでいてもよい。被覆層600は、例えば、 Li_2ZrO_3 を有する結晶相を含んでいてもよい。被覆層600は、固体電解質層400よりも小さいLi含有モル比率を有していてもよい。
- [0036] 被覆層600の厚さは、 $1\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下である。被覆層600の厚さが $1\mu m$ よりも小さい場合、端子電極上にメッキ層を形成する際に被覆層がメッキ液中に溶出してしまい、固体電解質層の表面の絶縁性が確保されなくなる。また、固体電解質層の表面から水分が侵入しやすくなるため、耐湿性が低下する。被覆層600の厚さが $100\mu m$ よりも大きい場合、冷熱サイクル又はハンドリングにより被覆層の割れ又は剥離が生じるため、固体電解質層の表面の絶縁性が確保されなくなる。また、被覆層600の厚さは、例えば、 $5\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であってもよい。被覆層600の厚さが $5\mu m$ 以上である場合、焼結体素子をバレル研磨しても、被覆層を残存させることができる。これにより、焼結体素子の表面の平滑化、および、4角および稜線の面取りが可能となるため、焼結体素子の抗折強度の向上と、チッピングの抑制を実現できる。
- [0037] また、固体電解質層400と被覆層600は、構成元素も類似するものであってもよい。また、固体電解質層400と被覆層600は、いずれも酸化物であってもよい。すなわち、固体電解質層400が $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 又は $Li_7Pr_3Zr_2O_{12}$ を有する結晶相を含み、かつ、被覆層600が固体電解質層400の酸化物を含んでもよい。この場合、固体電解質層400の酸化物とは、パイロクロア酸化物（例えば、 $La_2Zr_2O_7$ 又は $Pr_2Zr_2O_7$ ）または Li_2ZrO_3 の少なくとも1つを含んでいてもよい。このような場合、固体電

解質層400と被覆層600の接合界面は、熱膨張係数が近く整合性が高いため、固体電解質を樹脂またはガラスでコーティングした場合と比較して、耐熱衝撃性が高い。このため、半田実装時に、界面におけるクラック発生が抑制されることとなり、耐熱性にも優れることとなり、表面実装への対応が可能となる。耐熱性は、いわゆる半田リフロー時の熱処理に対する耐久性を意味する。また、さらに実使用における、冷熱サイクル等の熱ストレスにも優れることとなる。この作用効果により、表面実装への対応及び高い信頼性を実現できることとなる。

[0038] 固体電解質層400が $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 又は $Li_7Pr_3Zr_2O_{12}$ を有する結晶相を含む場合、固体電解質層400の焼結前の生成形体素子を、焼結処理又は熱処理することにより、パイロクロア酸化物を含む被覆層600を同時形成することができる。これにより、両者は、相互に拡散した連続的な接合界面によって空隙なく形成される。このため、焼結体素子の表面を樹脂でコーティングしたものと比較して焼結組織で強固に結合しているために接合強度も高いものが得られる。この作用効果により、接合界面に、メッキ液又は水分が浸入するような問題も生じることもなく、高い耐環境性能が得られる。

[0039] 以上の構成によれば、端子電極以外の余計な箇所にメッキが付着せず、端子電極のメッキ処理が可能になり、衝撃及び冷熱など、耐環境性に優れた、図2に示すような表面実装に対応した蓄電デバイスを実現できる。

[0040] なお、被覆層600は、ガーネット構造の結晶相よりも導電性が低い Li_2ZrO_3 を有する結晶相を含有していてもよい。これにより、固体電解質層400と密着性の高い被覆層600が形成されるため、衝撃及び冷熱など、耐環境性に優れた被覆層600を同様に得ることができる。また、被覆層600におけるLi含有モル比率は、固体電解質層400におけるLi含有モル比率よりも小さくてもよい。被覆層600におけるLi含有モル比率を固体電解質層400におけるLi含有モル比率よりも小さくすることにより、キャリアの減少によって導電性を低下させることができる。その結果、被覆層

600として、上述した効果と同じ効果が得られる。

[0041] 以上の構成によれば、端子電極以外の余計な箇所にメッキが付着せず、端子電極へのメッキ処理が可能になり、表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。

[0042] 本実施形態において、例えば、固体電解質層400の焼結体と、前記焼結体の内部に集電体として含まれる第1内部電極310と、第2内部電極320と、被覆層600とを組み合わせた素子を、焼結体素子と称する。

[0043] 焼結体素子は、例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 又は $\text{Li}_7\text{Pr}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のガーネット構造を有する固溶体組成物と、その表面を被覆する被覆層600によって形成される。

[0044] 実施形態1における固体電解質層400は、酸化物系の固体電解質であるため、硫化物系の固体電解質とは異なり、硫黄を含まなくてもよい。したがって、実施形態1の固体電解質材料から構成される焼結体素子は、大気又は水分に曝露された際に硫化水素を発生させずに、高い安定性を実現しうる。このため、大気中で製造及び使用可能な、蓄電デバイスへ適用可能である。また、焼結体素子は、メッキ液中に含浸しても使用可能となりうる。実施形態1における固体電解質層400に含まれる結晶相は、ガーネット型の結晶構造であればよい。結晶相は、緻密で導電性の高い立方晶系を有していてもよい。また、結晶相は、正方晶系を有していてもよい。

[0045] また、実施形態1における固体電解質層400において、上記ガーネット構造の固体電解質層は、いくつかの目的を達成するために、La及びPr以外の他の元素を含んでいてもよい。いくつかの目的の1つは、固体電解質層400の緻密性を向上させることである。いくつかの目的の他の1つは、第1集電体及び第2集電体などとの積層体として、一体焼結を実現することである。いくつかの目的の他の1つは、焼結温度に対する収縮特性を調整することである。他の元素として、例えば、Al、Nb、Ta、及びBiなどの元素、並びに、La、Nd、及びSm等の希土類元素が例示される。

[0046] また、固体電解質層400は、導電性及び大気安定性を損なわない範囲で

、ガーネット型以外の他の結晶構造を有する結晶相を含んでいてもよい。固体電解質層400は、例えば、大気安定性の高いパイロクロア相（例えば、 $P r_2 Z r_2 O_7$ ）等を含んでいてもよい。なお、含有している結晶構造は、試料断面のX線回折パターンから確認することができる。被覆層600の占める体積割合は、焼結体素子全体から見て、微小のため、断面全体の回折パターンで十分に結晶相を判断可能である。厳密化には局所領域のXRDパターン、或いは被覆層600を除去した試料の回折パターンが有効である。

[0047] また、固体電解質層400には、電子導電性を高める目的で、導電助剤が含まれていてもよい。導電助剤として、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維、フッ化カーボン、アルミニウム粉末などの金属粉末、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーなどの導電性ウイスキー、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが使用されうる。

[0048] 被覆層600は、ガーネット構造を主体とする固体電解質層400の焼結体表面を、集電体である第1内部電極310と第2内部電極320の端部（端子電極と接続する端面）を除いて被覆する。被覆層600は、例えば、前記固体電解質層400よりも導電性の低いパイロクロア構造の酸化物であり、具体的には、 $L a_2 Z r_2 O_7$ 又は $P r_2 Z r_2 O_7$ を有してもよい。

[0049] また、被覆層600を構成するパイロクロア酸化物は、導電性が低い。本発明者らは、ガーネット構造を主体とする固体電解質層400をさらに過焼結させたときに表面部に析出する $L i_2 Z r O_3$ も、大気安定が高く、導電性が低いことを見出した。したがって、被覆層600がパイロクロア酸化物および $L i_2 Z r O_3$ を含んだ場合、被覆層600としての高い作用効果を得ることができる。被覆層600は、例えば、端子電極以外の余計な箇所にメッキを付着させない作用効果を有する。

[0050] 焼結体素子は、緻密（密度 $>4.0 \text{ g/cm}^3$ ）で大気及び水分にも安定な

ため、メッキ液の含浸及び、製造プロセス過程での素子同士の衝突にも耐久性が高いものである。

[0051] また、被覆層600として、La及びPr以外の他の元素を含んでいてもよい。他の元素として、ガーネット構造又はパイロクロア構造に取り込まれやすい、例えば、Al、Nb、Ta、及びBiなどの元素、並びに、La、Nd、及びSm等の希土類元素が例示される。

[0052] また、被覆層600におけるLi元素の含有モル比率は、前記固体電解質層のLi含有モル比率よりも小さくしてもよい。つまり、導電キャリア(Liイオン)の表層の分布を焼成プロセス条件又は熱処理によって蒸発させることにより、内部よりも減少させることでガーネット構造であっても被覆層600となりうる。

[0053] なお、従来技術では、固体電解質層400の焼結時には、Liの蒸発を抑制するのが一般的である。一方、本開示における被覆層600は、例えば、固体電解質層400を過焼結させるときにLiを選択的に蒸発させることにより、固体電解質層400の表層領域に酸化物を生成することで得られる。

[0054] 被覆層600の結晶構造も、固体電解質層400と同様に、局所領域又は高抵抗層だけに加工した試料のXRDパターンから確認することができる。なお、パイロクロア酸化物は、ガーネット構造を有する固溶体組成物の焼結過程で、表層のLiを選択的に蒸発させることにより、表層に形成される。例えば、ガーネット構造の固体電解質の焼結体に対し、700℃から1300℃で10分間から60分間の熱処理を大気中で加えることにより、表層領域だけにパイロクロア酸化物を生成させることができる。これにより、厚さが1μm以上100μm以下である安定な被覆層600と固体電解質層400とが一体化された蓄電デバイスを実現できる。このような方法により、被覆層600を広範囲かつ厚く形成できる。尚、温度及び処理時間により被覆層600の厚みの制御が可能であり、高温度又は処理時間の延長により、被覆層600を厚く形成できる。また、被覆層の形成過程においては、通気性のよい耐熱容器を用いてもよい。例えば、表面が凹凸形状に加工してある耐

熱容器を用いることで、被覆層600の厚さをより均一に形成できる。耐熱容器は、通気性を高めるために、気孔率30%以上かつ60%以下のアルミナ製の容器であってもよい。また、表面の凹凸形状は、約50 μ mのエンボス加工が施されていてもよい。

[0055] なお、一般に、セラミックチップ部品の場合、焼結体素子にチップング防止又は機械的強度向上を目的として、面取り処理を行う。被覆層600を残存する限り、バレル研磨等によって面取り処理をすることもでき、その後に端子電極を形成し、メッキ処理してもよい。このため、被覆層600の厚さは、例えば、5 μ m以上であってもよい。なお、焼結体素子へのメッキ液の浸入を完全に防ぐために、シランカップリング剤などの撥水処理剤をメッキ前に適用してもよい。

[0056] このような構成により、固体電解質焼結体素子の表面を、耐衝撃性及び耐環境性の高い、被覆層600で被覆した状態を実現できる。被覆層600の厚みは、その断面の観察から、光学顕微鏡又はSEMによって評価可能である。例えば、断面における任意の5点の厚さの平均値が被覆層600の厚みとして採用されうる。また、被覆層600及び焼結体内の導電性は、表面抵抗測定により、測定することができる（4探針測定法、例えば、三菱ケミカルアナリティック製のロレスターGXなど）。あるいは、LSI等の半導体デバイスの故障解析に使用されるナノプローバシステム（日立製作所）により、評価可能である。

[0057] 焼結体素子の内層の集電体である第1内部電極310及び第2内部電極320には、導電率の高い金属が使用されうる。例えば、Pd、Pt、Ag、Cu及びNiなどの金属、又は、Ag-Pd、Ag-Ptなどの合金などを使用することができる。固体電解質層400と同時焼成するには、第1内部電極310及び第2内部電極320の融点が固体電解質層400の焼結温度以上の金属であれば、使用されうる。なお、Cu及びNi等の卑金属を使用する場合、電極が酸化しない酸素分圧に制御して、焼成することにより、集電体である内部電極として使用されうる。また、電極金属とその周囲との界

面とが、収縮特性の差異が原因となって、焼結過程で剥離してしまう問題を改善するために、焼成収縮率の制御を行ってもよい。さらに、周囲に拡散させて接合させる添加物を、導電性を損なわない範囲で含有させてよい。そのような電極材料へ含有させる添加物としては、接合する固体電解質、正極及び負極活物質を用いることができる。また、各種の金属及び酸化物などを用いることができる。これらの粒子径は、電極厚み以下のものを使用することができる。

[0058] 端子電極は、高い導電率を示す金属から構成される。具体的にはAg、Cu、Ni、Pt、Pd、Ag-Pd及びAg-Ptなどが使用されうる。通常は、金属粉末をペーストにしたものを、焼結体端面に塗布して焼付け形成し、集電体である内部電極との電氣的な接続を確保する。

[0059] 焼結体素子との接合強度を高めることを目的として、ガラスフリットを含有させて焼結体素子へ拡散させることにより、固着強度の高い端子電極を形成することができる。また、焼付けした電極組織中の気孔を、ガラス成分で塞ぐ効果が得られるので、メッキ液などの水分が焼結体素子内部へ浸入して、特性を悪化させることを防止するシール効果も得られる。このような、端子電極に含有させたガラス成分は、その軟化点以上で焼付けすることにより、毛細管現象によって被覆層600表面の凹凸と開気孔内へ濡れ広がって、被覆層600の浸入経路又は気孔をふさぎ、焼結体素子全体のシール効果も得られうる。また、固体電解質層へガラス成分を直接拡散させると、拡散速度の速い粒界を伝って、焼結体内部へ急速に拡散し、導電パスを遮断するために、導電性を悪化させることがある。ただし被覆層600をガラスフリットの拡散層とし、固体電解質層400の保護層とすることにより、機能部分の導電性の悪化を抑制できることとなる。これらの作用効果により、基板実装後のたわみ応力、落下衝撃及び耐環境試験などに対しても、高い信頼性が得られながら、高性能の蓄電デバイスを得ることができる。「機能部分」は、例えば、正極と負極に挟まれた領域である。耐環境試験は、例えば、湿気に対する耐久性を調べるための試験を含む。

[0060] 蓄電デバイス1000では、例えば、第1活物質層110を正極とすることができる。なお、正極とした、第1活物質層110は、金属イオンを吸蔵及び放出する特性を有する材料を含むものである。金属イオンの例は、リチウムイオンである。正極は、例えば、正極活物質を含む。正極は、固体電解質層400を含んでいてもよい。導電パスの形成に加え、正極活物質と固体電解質層400との同時焼結する場合の、焼成収縮率の制御或いは構造欠陥改善に有効であり、その効果として、高いエネルギー密度及び放電容量を付与しうる。

[0061] 蓄電デバイス1000では、例えば、第2活物質層120を負極とすることができる。負極とした、第2活物質層120は、金属イオンを吸蔵及び放出する特性を有する材料を含む。金属イオンの例は、リチウムイオンである。負極は、例えば、負極活物質を含み、固体電解質を含んでいてもよく、負極活物質と固体電解質との同時焼結する場合の、焼成収縮率の制御或いは構造欠陥改善に有効であり、正極の場合と同様の効果が得られることとなる。

[0062] なお、正極及び負極から選ばれる少なくとも1つには、電子導電性を高める目的で、導電助剤が含まれていてもよい。

[0063] なお、第1活物質層100及び第2活物質層200を集電体上に形成しない場合、固体キャパシタとして機能するデバイスとなりうる。固体キャパシタの実施形態は、図3に示すとおりである。

[0064] 以上の構成によれば、高い信頼性の面実装型の蓄電デバイスを実現できることとなる。メッキ処理したものの例が、図2の電池2000に示すものである。例えば、端子電極に、Ni（下地）-Sn（表層）のメッキが施されている。メッキ層の厚さは、それぞれ1 μ m以上5 μ m以下である。Ni層とSn層の合計厚さとしては、例えば、1 μ m以上10 μ m以下であってもよい。

[0065] <固体電解質材料及び蓄電デバイスの製造方法>

実施形態1におけるガーネット構造を有する固体電解質材料は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

[0066] まず、出発原料として、 Li_2CO_3 粉末、 Pr_6O_{11} 粉末、 ZrO_2 粉末を準備する。続いて、所望の、例えば、固体電解質層が、 $\text{Li}_7\text{Pr}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の組成となるように各原料粉末を秤量する。なお、仮焼で生成する、中間相のPr系パイロクロア酸化物（例えば、 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ）をあらかじめ合成し、この前駆体を出発原料として使用しても、焼結時には同様に、ガーネット構造を得ることができる。また、3成分の組成比は、化学量論組成でなくても、立方晶系ガーネット構造の固溶体を形成し、緻密焼結（例えば密度 4.0 g/cm^3 以上）するものであればよい。

[0067] また、ガーネット構造における、Pr及びZr位置を他の元素（例えばLa、Nd、Sm等の希土類及びAl、Nb、Ta、Biなど）で部分置換をした組成、又は、添加物を含有させることによっても、立方晶系ガーネット構造の固溶体で緻密焼結体（例えば密度 4.0 g/cm^3 以上）を形成するものであれば同様の効果が得られる。

[0068] 次に、これらの出発原料粉末をポリエチレン製ボールミルに入れ、安定化ジルコニア製の玉石（ $\phi 5\text{ mm}$ ）及び純水を加え約20時間混合粉砕（平均粒径 $=0.7\pm 0.5\ \mu\text{m}$ ）した後、脱水乾燥する。この乾燥後の粉末を高純度アルミナ質のルツボに入れてフタをして大気中約 750°C にて2時間から5時間仮焼する。この仮焼後の粉末を上記混合時同様にポリエチレン製ボールミルに入れ、安定化ジルコニア製の玉石（ $\phi 5\text{ mm}$ ）及び純水を加え約10～30時間、平均粒径 $=1.0\pm 0.5\ \mu\text{m}$ に粉砕した後、十分に脱水乾燥する。この乾燥した仮焼粉末を焼結することにより、ガーネット構造の固体電解質層400が合成される。この仮焼粉砕粉を使用して、一般的な積層プロセスによって、蓄電デバイスを作製できる。

[0069] 次に、本実施の形態における蓄電デバイスの製造方法について詳細に説明する。

[0070] まず、上述したように固体電解質層400の原材料として各々仮焼粉末を秤量し、ブチラル樹脂などの有機バインダー、酢酸ブチルを主とする、溶剤及びBBPなどの可塑剤を加えて混合分散させる。得られたスラリーをメ

ッシュパスして凝集粉及びバインダーの塊を除去した後、ドクターブレード法により $50\mu\text{m}$ のPETフィルム上に成形してグリーンシートを作製する。次に、このグリーンシート上に、第一及び第二活物質ペースを用いて、スクリーン印刷法で正負極の活物質層を形成する。活物質層の上にさらに集電体300となる、内部電極ペーストで同様に印刷形成した後、所望の構成になるように、印刷体が形成されたグリーンシートを積層、加圧して積層体を得る。この積層体を所望の寸法に切断分離して個片の生チップ素子とする。この生チップ素子を耐熱性のアルミナのサヤに入れて、成形体とサヤ底とが直接接しないように、ジルコニアの敷粉（平均粒度 $50\mu\text{m}$ ）を均一に散布した上に、焼成する成形体と同組成の仮焼粉末を敷いてから、成形体を載置し同組成の仮焼粉末に埋め込む。窒素フロー中において約 400°C から 500°C にて2時間から5時間、加熱して脱バインダー処理する。この後、#800で平滑に研磨処理されたサヤフタを載せて密閉して、 1050°C から 1130°C で2時間から10時間、焼結する。この後、サヤフタを解放して、焼成温度と同じ温度で5分から30分間、熱処理をする。この処理により、Liを選択的に蒸発させることができ、固体電解質層400の表層領域に被覆層600を形成することができる。ついで、バレル研磨によって面取りを実施して得られた焼結体の両端面に外部電極となる、軟化点が焼き付け温度以下のガラスフリット1種以上を0.5wt%から10wt%含有する導体粒子からなるペーストを塗布して乾燥後に 500°C から 850°C で大気中において焼付け処理した後、本発明の蓄電デバイスとなる焼結体素子を得る。なお、内部電極が、AgPd（銀パラジウム）系等、大気中で酸化しない金属の場合、焼付け雰囲気は大気中で構わない。Ni及びCu等、大気中で酸化する卑金属の場合は、窒素中など、内部電極が酸化しない酸素濃度下で焼付けする。次いで、チップ部品の端子電極で一般的に施される、めっきを、バレルメッキ等の手段によって端子電極に施し、図2に示す、蓄電デバイス2000が得られる。

[0071] なお、第1活物質及び第2活物質には、充放電できる活物質が使用でき、

合剤成分として固体電解質を含有させてよい。合剤としての固体電解質には、ガーネット構造に限定されない。同時焼結で構造欠陥及び不要な反応を生じないものであれば使用されうる。また、固体イオンキャパシタとして適用する場合、上述の活物質層を形成せずに、通常の積層コンデンサと同じ構成で、集電体を内部電極として同時焼成することで作製できる。

[0072] (実施形態2)

図2は、実施形態2に係る蓄電デバイスの構成を説明する概略図である。図2は、本実施形態に係る蓄電デバイス2000の断面図である。実施形態1の蓄電デバイス1000と本実施形態の蓄電デバイス2000とで共通する要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。すなわち、以下の各実施形態に関する説明は、技術的に矛盾しない限り、相互に適用されうる。さらに、技術的に矛盾しない限り、各実施形態は、相互に組み合わせられてもよい。

[0073] 蓄電デバイス2000は、第1外部電極510及び第2外部電極520の表面を被覆するメッキをさらに備える。図2に示すように、蓄電デバイス2000は、第1外部電極510に第1メッキ層710を有し、第2外部電極520に第2メッキ層720を有する。メッキ層は、下地層を有する2層以上の複数の層を有するものであってもよい。メッキ層の下地層を形成する金属としては、例えば、Cu、Ni、Ag、Pd、Sn、Au及びこれらの合金等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。メッキ層の下地層は、例えば、Ni及びNi合金であってもよい。メッキ層が2層以上の複数の層を有する場合、例えば、メッキ層の表層は、例えば、Cu、Ni、Ag、Au、Sn、Zn及びこれらの合金等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。メッキ層の表層は、例えば、Sn及びSn合金であってもよい。メッキ層は、例えば、Ni(下地) - Sn(表層)であってもよい。メッキ方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0074] 以上の構成によれば、端子電極以外の余計な箇所にメッキが付着せずに、

端子電極のメッキ処理が行われた、表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。

[0075] (実施形態3)

図3は、実施形態3に係る蓄電デバイスの構成を説明する概略図である。図3は、本実施形態に係る蓄電デバイス3000の断面図である。実施形態1の蓄電デバイス1000と本実施形態の蓄電デバイス3000とで共通する要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。すなわち、以下の各実施形態に関する説明は、技術的に矛盾しない限り、相互に適用されうる。さらに、技術的に矛盾しない限り、各実施形態は、相互に組み合わされてもよい。

[0076] 本実施形態に係る蓄電デバイス3000は、キャパシタとして適用できる。蓄電デバイス3000は、第1活物質層110、第2活物質層120等の活物質層を有しない。

[0077] 以上の構成によれば、端子電極以外の余計な箇所にメッキが付着せず、端子電極のメッキ対応が可能になり、表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。

[0078] (実施形態4)

図4は、実施形態4に係る蓄電デバイスの構成を説明する概略図である。図4は、本実施形態に係る蓄電デバイス4000の断面図である。実施形態1の蓄電デバイス1000と本実施形態の蓄電デバイス4000とで共通する要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。すなわち、以下の各実施形態に関する説明は、技術的に矛盾しない限り、相互に適用されうる。さらに、技術的に矛盾しない限り、各実施形態は、相互に組み合わされてもよい。

[0079] 蓄電デバイス4000では、第1外部電極510と、第2外部電極520とが固体電解質層400の周囲の一部を覆うような形状である。蓄電デバイス4000では、第1外部電極510の形状は、第1活物質層110と、第1内部電極310と、電氣的に接続される限り、特に限定されない。また、

蓄電デバイス4000では、第2外部電極520の形状は、第2活物質層120と、第2内部電極320と、電氣的に接続される限り、特に限定されない。

[0080] 以上の構成によれば、端子電極以外の余計な箇所にメッキが付着せず、端子電極のメッキ対応が可能になり、表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。

[0081] (実施形態5)

図5は、実施形態5に係る蓄電デバイスの構成を説明する概略図である。図5は、本実施形態に係る蓄電デバイス5000の断面図である。実施形態1の蓄電デバイス1000と本実施形態の蓄電デバイス5000とで共通する要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。すなわち、以下の各実施形態に関する説明は、技術的に矛盾しない限り、相互に適用されうる。さらに、技術的に矛盾しない限り、各実施形態は、相互に組み合わせられてもよい。

[0082] 蓄電デバイス5000では、複数のセルを備える。蓄電デバイス5000は、電氣的に並列に接続された複数のセルを備える。複数のセルは、それぞれ第1活物質層110、第2活物質層120、第1活物質層110に電氣的に接続された第1内部電極310、第2活物質層120に電氣的に接続された第2内部電極320、固体電解質層400を備える。複数のセルのそれぞれは、互いに向かい合う1対の端面を2組有する。蓄電デバイス5000では、複数のセル30が積層されることによって構成されている。

[0083] 以上の構成によれば、端子電極以外の余計な箇所にメッキが付着せず、端子電極のメッキ対応が可能になり、表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。

[0084] (実施形態6)

図6は、実施形態6に係る蓄電デバイスの構成を説明する概略図である。図6は、本実施形態に係る蓄電デバイス6000の断面図である。実施形態1の蓄電デバイス1000と本実施形態の蓄電デバイス6000とで共通す

る要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。すなわち、以下の各実施形態に関する説明は、技術的に矛盾しない限り、相互に適用されうる。さらに、技術的に矛盾しない限り、各実施形態は、相互に組み合わせられてもよい。

[0085] 蓄電デバイス6000では、第1活物質層110は、第1外部電極510と接していない。すなわち、蓄電デバイス6000では、第1活物質層110は、固体電解質層400の内部、かつ第1内部電極310上に配置されるが、第1外部電極510とは物理的に離隔している。また、蓄電デバイス6000では、第2活物質層120は、第2外部電極520と接していない。すなわち、蓄電デバイス6000では、第2活物質層120は、固体電解質層400の内部、かつ第2内部電極320上に配置されるが、第2外部電極520とは物理的に離隔している。なお、蓄電デバイス6000では、第1外部電極510の形状は、第1内部電極310と電氣的に接続される限り、特に限定されない。また、蓄電デバイス6000では、第2外部電極520の形状は、第2内部電極320と電氣的に接続される限り、特に限定されない。

[0086] 以上の構成によれば、外部電極の形成時に活物質層が反応することを抑制できるため、より特性の高い表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。また、メッキ形成時または高湿度の環境下において、外部から水分が活物質層を通して侵入することを抑制できるため、耐環境性能の高い表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。

[0087] (実施形態7)

図7は、実施形態7に係る蓄電デバイスの構成を説明する概略図である。図7は、本実施形態に係る蓄電デバイス7000の断面図である。実施形態1の蓄電デバイス1000と本実施形態の蓄電デバイス7000とで共通する要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。すなわち、以下の各実施形態に関する説明は、技術的に矛盾しない限り、相互に適用されうる。さらに、技術的に矛盾しない限り、各実施形態は、相互に組

み合わされてもよい。

[0088] 蓄電デバイス7000は、第1外部電極510及び第2外部電極520の表面を被覆する樹脂電極をさらに備える。図7に示すように、蓄電デバイス7000は、第1外部電極510の表面に第1樹脂電極810をさらに有し、第2外部電極520の表面に第2樹脂電極820をさらに有する。第1樹脂電極810及び第2樹脂電極820は、例えば、第1外部電極510及び第2外部電極520よりもヤング率が低くてもよい。第1樹脂電極810及び第2樹脂電極820は、例えば、導電性樹脂であってもよい。導電性樹脂に含まれる材料は特に限定されず、公知の材料を用いることができる。第1樹脂電極810及び第2樹脂電極820の形成方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。また、図7に図示されないが、蓄電デバイス7000は、第1外部電極510及び第2外部電極520の表面、または、第1樹脂電極810及び第2樹脂電極820の表面に、メッキ層を有してもよい。

[0089] 以上の構成によれば、耐衝撃性に優れた表面実装型の蓄電デバイスを実現できる。

産業上の利用可能性

[0090] 本開示の固体電解質を用いた電池は、各種電子気機器へ用いる蓄電デバイスとして有用である。

符号の説明

- [0091] 110 第1活物質層
120 第2活物質層
310 第1内部電極（第1集電体）
320 第2内部電極（第2集電体）
400 固体電解質層
510 第1外部電極
520 第2外部電極
600 被覆層

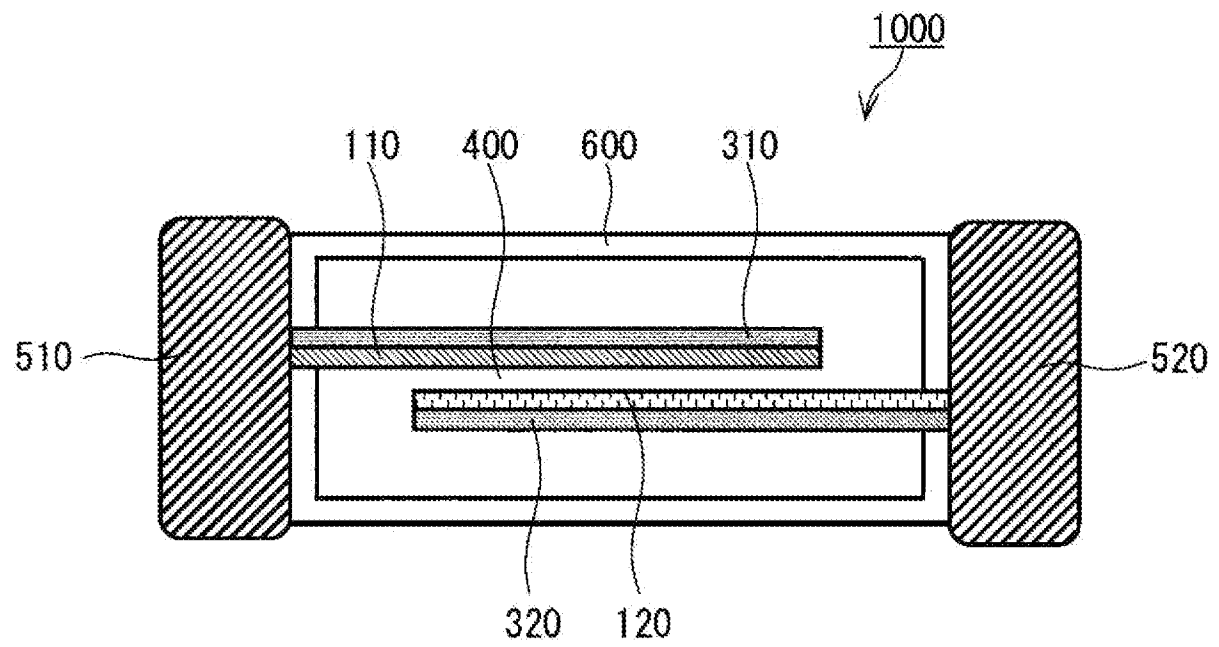
- 710 第1メッキ層
- 720 第2メッキ層
- 810 第1樹脂電極
- 820 第2樹脂電極
- 1000、2000、3000、4000、5000、6000、7000
- 0 蓄電デバイス

請求の範囲

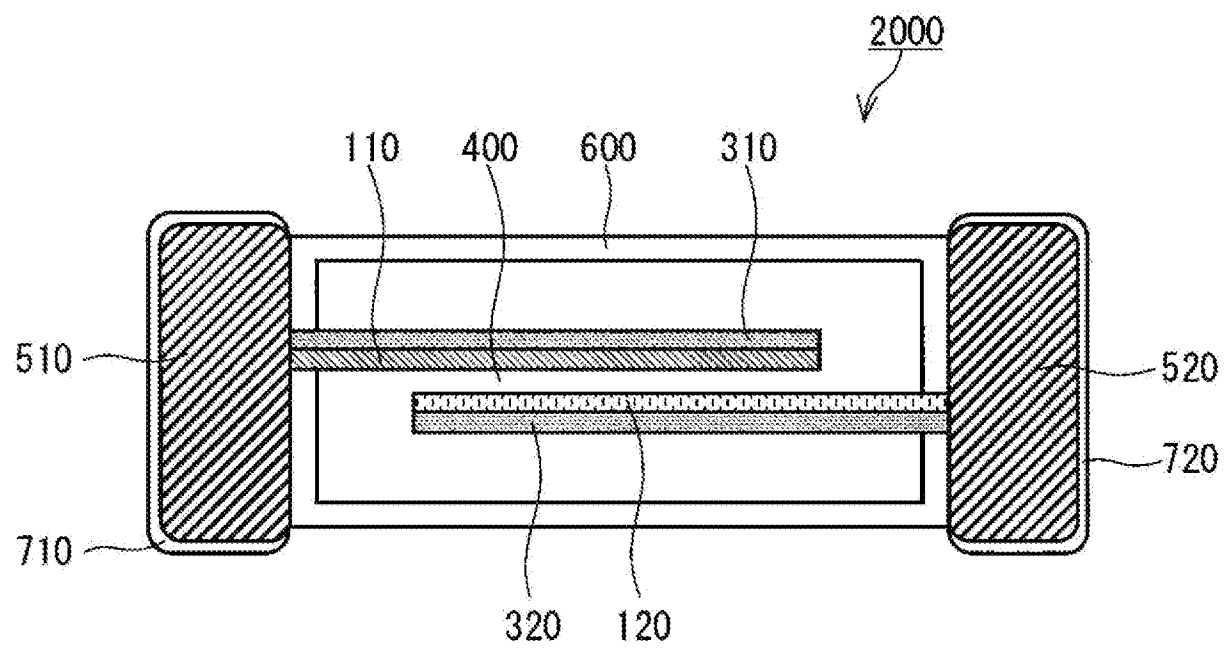
- [請求項1] 固体電解質層と、
前記固体電解質層の表面を被覆する被覆層と、
前記固体電解質層の内部に配置された第1内部電極と、
前記固体電解質層の外部において前記第1内部電極と電氣的に接続される第1外部電極と、
前記固体電解質層の内部に配置された第2内部電極と、
前記固体電解質層の外部において前記第2内部電極と電氣的に接続される第2外部電極と、
を備え、
前記被覆層は、前記固体電解質層よりも低い導電率を有し、
前記被覆層は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する、
蓄電デバイス。
- [請求項2] さらに、前記固体電解質層の内部に配置された活物質層を備える、
請求項1に記載の蓄電デバイス。
- [請求項3] 前記固体電解質層は、焼結体である、
請求項1又は2に記載の蓄電デバイス。
- [請求項4] 前記固体電解質層は、ガーネット構造を有する、
請求項1から3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項5] 前記固体電解質層は、硫黄を含まない、
請求項1から4のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項6] 前記固体電解質層は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_7\text{Pr}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
からなる群から選択される少なくとも1つを有する結晶相を含む、
請求項1から5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項7] 前記被覆層は、 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以下の導電率を有する、
請求項1から6のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項8] 前記被覆層は、酸化物を含む、
請求項1から7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。

- [請求項9] 前記酸化物は、パイロクロア酸化物を含む、
請求項8に記載の蓄電デバイス。
- [請求項10] 前記パイロクロア酸化物は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ および $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ からなる群から選択される少なくとも1つを含む、
請求項9に記載の蓄電デバイス。
- [請求項11] 前記被覆層は、 Li_2ZrO_3 を有する結晶相を含む、
請求項1から10のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項12] 前記被覆層は、前記固体電解質層よりも小さいLi含有モル比率を有する、
請求項1から11のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項13] 前記被覆層は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する、
請求項1から12のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項14] 前記第1外部電極及び第2外部電極の表面を被覆するメッキをさらに備える、
請求項1から13のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。
- [請求項15] 前記メッキは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する、
請求項1から14のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。

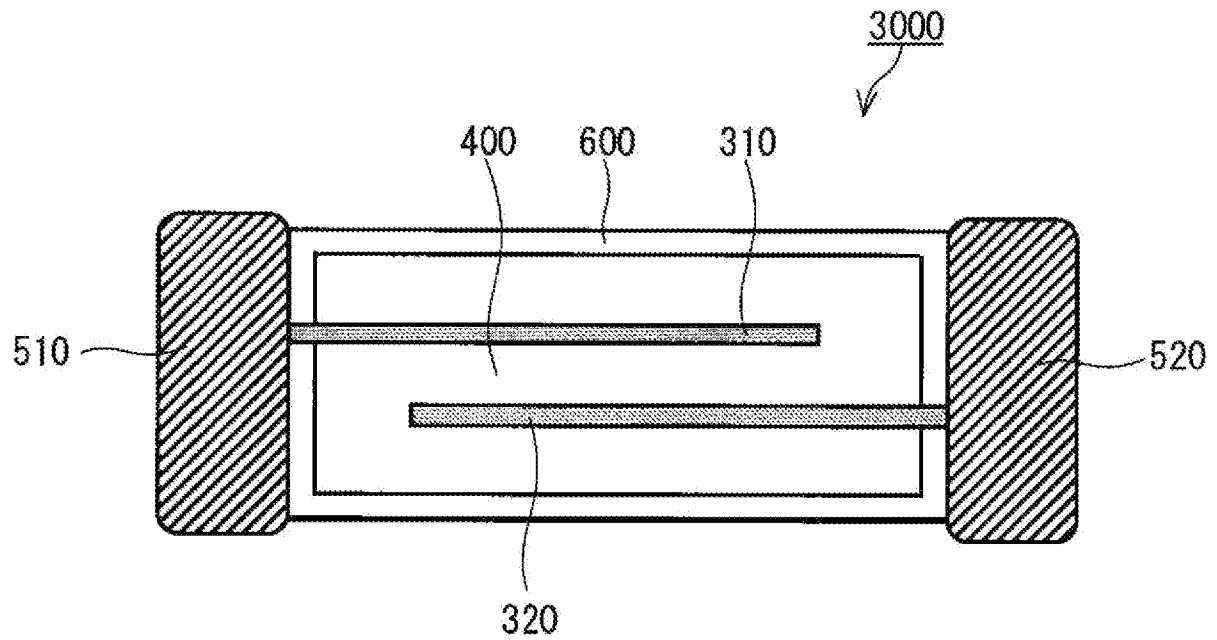
[図1]



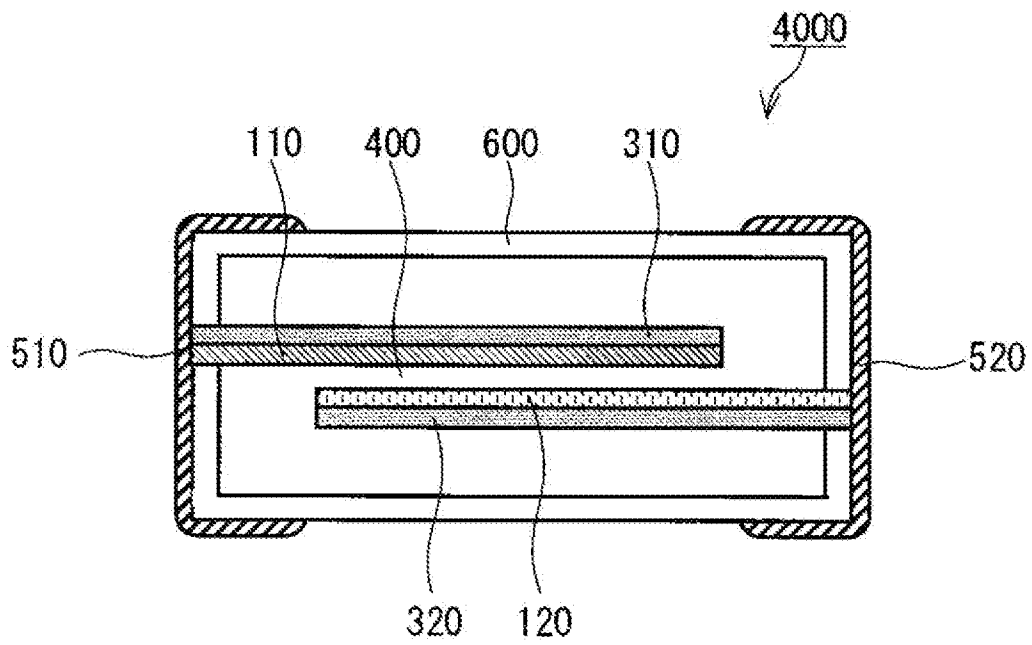
[図2]



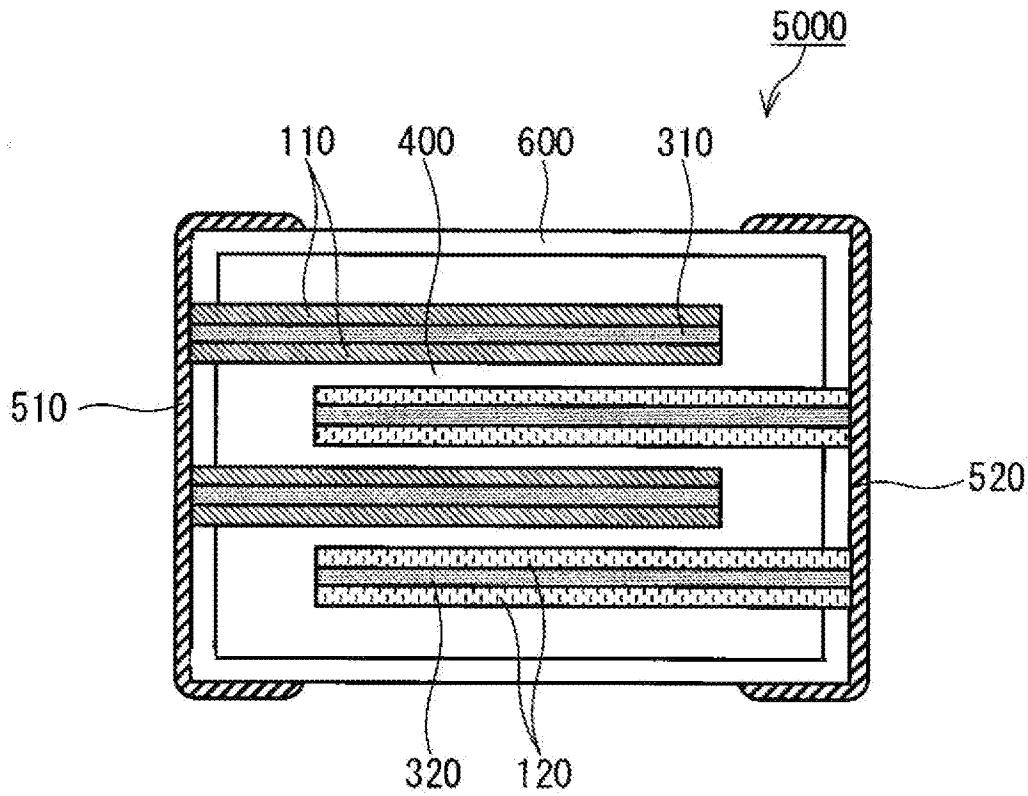
[図3]



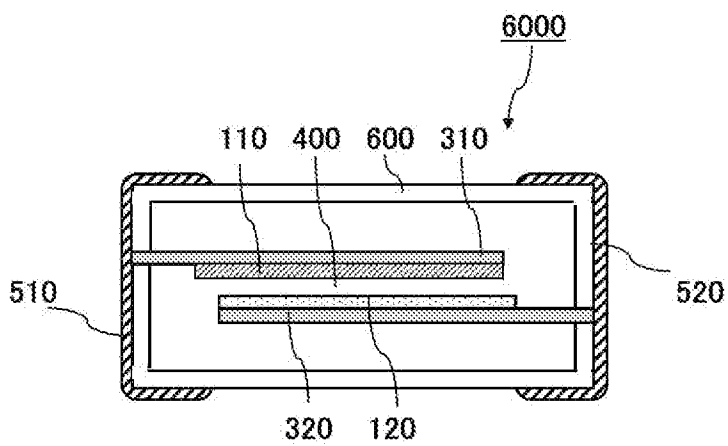
[図4]



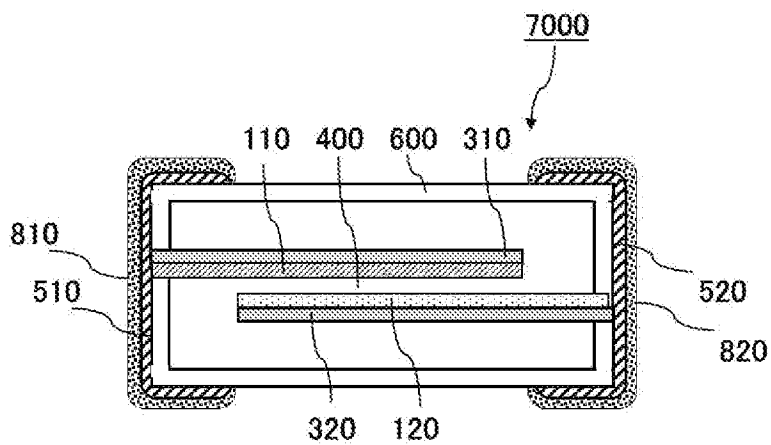
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01G11/06(2013.01) i, H01G11/56(2013.01) i, H01M10/052(2010.01) i,
 H01M10/0562(2010.01) i, H01M10/0585(2010.01) i, H01M2/30(2006.01) i
 FI: H01M10/0585, H01M10/0562, H01M10/052, H01M2/30B, H01G11/56, H01G11/06
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. H01M10/0562, H01M10/0585, H01M10/052, H01G11/06, H01G11/56,
 H01M2/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2018/181288 A1 (TDK CORPORATION) 04.10.2018 (2018-10-04), paragraphs [0011], [0024]-[0034], [0040], [0041], [0048]-[0050], [0057], [0058], [0061]-[0064], fig. 1, 3	1-8, 13-15 9-12
Y A	WO 2018/186442 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 11.10.2018 (2018-10-11), paragraphs [0027]-[0040], [0156], fig. 1B, 6	1-8, 13-15 9-12
A	JP 2015-130481 A (TDK CORPORATION) 16.07.2015 (2015-07-16), paragraphs [0037]-[0043], [0075], [0076], [0087], fig. 2	1-15
A	JP 2015-220101 A (TDK CORPORATION) 07.12.2015 (2015-12-07), paragraphs [0032]-[0039], fig. 5	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07.04.2020	Date of mailing of the international search report 14.04.2020
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/002756

WO 2018/181288 A1 04.10.2018 DE 112018001802 T
CN 110521050 A

WO 2018/186442 A1 11.10.2018 CN 110495038 A

JP 2015-130481 A 16.07.2015 (Family: none)

JP 2015-220101 A 07.12.2015 (Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/56(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 2/30(2006.01)i FI: H01M10/0585; H01M10/0562; H01M10/052; H01M2/30 B; H01G11/56; H01G11/06</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/0562; H01M10/0585; H01M10/052; H01G11/06; H01G11/56; H01M2/30</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>WO 2018/181288 A1 (TDK株式会社) 04.10.2018 (2018-10-04) [0011], [0024] - [0034], [0040] - [0041], [0048] - [0050], [0057] - [0058], [0061] - [0064], [図1], [図3]</td> <td>1 - 8, 13 - 15 9 - 12</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>WO 2018/186442 A1 (株式会社村田製作所) 11.10.2018 (2018-10-11) [0027] - [0040], [0156], [図1B], [図6]</td> <td>1 - 8, 13 - 15 9 - 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-130481 A (TDK株式会社) 16.07.2015 (2015-07-16) [0037] - [0043], [0075] - [0076], [0087], [図2]</td> <td>1 - 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-220101 A (TDK株式会社) 07.12.2015 (2015-12-07) [0032] - [0039], [図5]</td> <td>1 - 15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y A	WO 2018/181288 A1 (TDK株式会社) 04.10.2018 (2018-10-04) [0011], [0024] - [0034], [0040] - [0041], [0048] - [0050], [0057] - [0058], [0061] - [0064], [図1], [図3]	1 - 8, 13 - 15 9 - 12	Y A	WO 2018/186442 A1 (株式会社村田製作所) 11.10.2018 (2018-10-11) [0027] - [0040], [0156], [図1B], [図6]	1 - 8, 13 - 15 9 - 12	A	JP 2015-130481 A (TDK株式会社) 16.07.2015 (2015-07-16) [0037] - [0043], [0075] - [0076], [0087], [図2]	1 - 15	A	JP 2015-220101 A (TDK株式会社) 07.12.2015 (2015-12-07) [0032] - [0039], [図5]	1 - 15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
Y A	WO 2018/181288 A1 (TDK株式会社) 04.10.2018 (2018-10-04) [0011], [0024] - [0034], [0040] - [0041], [0048] - [0050], [0057] - [0058], [0061] - [0064], [図1], [図3]	1 - 8, 13 - 15 9 - 12															
Y A	WO 2018/186442 A1 (株式会社村田製作所) 11.10.2018 (2018-10-11) [0027] - [0040], [0156], [図1B], [図6]	1 - 8, 13 - 15 9 - 12															
A	JP 2015-130481 A (TDK株式会社) 16.07.2015 (2015-07-16) [0037] - [0043], [0075] - [0076], [0087], [図2]	1 - 15															
A	JP 2015-220101 A (TDK株式会社) 07.12.2015 (2015-12-07) [0032] - [0039], [図5]	1 - 15															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献				
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																	
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.04.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.04.2020</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>吉川 潤 4X 9651</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/002756

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/181288	A1	04.10.2018	DE	112018001802	T	
				CN	110521050	A	
WO	2018/186442	A1	11.10.2018	CN	110495038	A	
JP	2015-130481	A	16.07.2015	(ファミリーなし)			
JP	2015-220101	A	07.12.2015	(ファミリーなし)			